

⑫ 公開特許公報(A) 平3-23243

⑮ Int.Cl.³

C 04 B 5/00

識別記号

B

庁内整理番号

8216-4G

⑬ 公開 平成3年(1991)1月31日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑭ 発明の名称 熔融還元スラグの改質方法

⑯ 特 願 平1-154540

⑰ 出 願 平1(1989)6月19日

⑱ 発 明 者 多 田 睦 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

⑱ 発 明 者 田 岡 啓 造 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

⑱ 発 明 者 山 田 純 夫 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 熔融還元スラグの改質方法

2. 特許請求の範囲

- 鉄浴式精錬炉における鉄鉱石やクロム鉱石の熔融還元に伴って発生するダイカルシウムシリケートを主体とする熔融スラグに、該スラグの冷却時における粉化を防止する含ほう素酸化物を添加してスラグの改質を行うに当たり、熔融還元精錬中に、ほう素酸化物がほう素に還元されない浴温度で、炉内に含ほう素酸化物を投入することを特徴とする熔融還元スラグの改質方法。
- 請求項1において、浴温度が1620℃以下である熔融還元スラグの改質方法。
- 請求項1又は2において、スラグ中のB₂O₃濃度が0.10~0.40wt%となる量の含ほう素酸化物を添加してなる熔融還元スラグの改質方法。

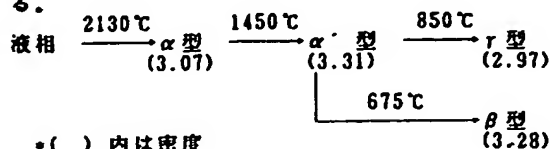
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、熔融還元スラグの改質方法に関し、とくに製鋼スラグの冷却時における粉塵化および膨張現象を効果的に防止して、土建材料等への有効利用を可能ならしめようとするものである。

(従来の技術)

ステンレス鋼スラブは塩基度(CaO/SiO₂)が1.5以上になると全て粉化することが知られている(例えば関明ら、川鉄技報(1986)-vol.18, No.1, P20~24)。かような粉化は α' -2CaO・SiO₂が γ -2CaO・SiO₂に転移し、その時の体積膨張(約14%)によって起こるものと考えられている。かかる2CaO・SiO₂の相転移に関しては、高温から順に α 型、 α' 型、 β 型、 γ 型がそれぞれ知られていて、転移順次と転移温度は次のようになっている。



*() 内は密度

通常は、 α 型 $\rightarrow\alpha'$ 型 $\rightarrow\gamma$ 型へと転移するのであるが、ある条件下では、 α' 型 $\rightarrow\beta$ 型へと転移することが知られていて、この α' 型から β 型への転移時にはほとんど体積膨張を起こさないことから、粉かを防止するには α' 型から β 型に転移させてやればよいわけである。

ここに α' 型から β 型への転移に関しては無機化学の分野では古くから研究が行なわれていて、次表1に示すような種々の方法が提案されている。

表 1

(1)	Si ⁺⁺ イオンよりイオン半径の小さいイオンで置換するかCa ⁺⁺ よりイオン半径の大きいイオンで置換する。
(2)	置換イオンの電価Cとイオン半径Rの比C/Rが2より小さいか9.5より大きいもので置換する。 B ³⁺ , P ³⁺ , S ⁶⁺ の4配位でのイオン半径 $0.22 < 0.33 < 0.4 \quad (\text{\AA})$ Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ の6配位でのイオン半径 $1.36 < 1.16 < 0.99 \quad (\text{\AA})$
(3)	Fe ₂ O ₃ 5%添加で β 型ができる。しかし価数の問題がありFeOは γ 型を促進するという節もある。
(4)	Al, Moを添加し、アルミン酸、あるいはモリブデン酸塩で2CaO・SiO ₂ 粒子を包みこんで β 型とする。
(5)	添加物なしで高温から急冷することにより、結晶粒子を小さくすることで β 型とする。

同表より明らかなように、成分差はあるにせよ両者共、2CaO・SiO₂が存在するが、普通鋼スラグは粉化しない。その理由は普通鋼スラグではP₂O₅が β 型への安定化剤の役割を果たしているためと考えられる。

その他、スラグの粉化を防止するもう1つの方法として、2CaO・SiO₂でなく、CaO・SiO₂の形にすることが考えられるが、そのためにはSiO₂を約20%加える必要がある。しかしながら熔融スラグにSiO₂を約20%添加して、なおかつ均一に溶解させることは極めて難しく、事実上不可能である。

さて、ほう酸塩を用いてステンレス鋼スラグを改質する方法としては、特開昭55-128518号公報や、特開昭61-111947号公報に開示の方法がある。前者は、ステンレス鋼溶融時の熔融スラグにB₂O₃を0.4～5wt%（以下単に%で示す）添加し、22℃/min以上の冷却速度が300℃まで冷却することによって粉化を阻止する方法である。一方後者は、ステンレス鋼溶融スラグに、スラグ冷却時の粉化を防止すべく結晶水を4～12%に調整したほう素

上記の方法のうち、(1)のSi⁺⁺よりイオン半径の小さなイオンすなわちB³⁺、P³⁺などでSi⁺⁺置換する方法が有効かつ確実性があることから、B³⁺やP³⁺などが β 型への安定化剤と呼ばれている。

ここにスラグ安定化に関しては、ほう酸塩はりん酸塩にくらべ1/4以下の少ない量で安定化させることができる（関明ら、川鉄技報18（1986）

1、20-24）だけでなく、安価でもあるため、スラグの粉化防止剤としてはほう酸塩が有利である。

表2に、ステンレス鋼スラグと普通鋼スラグの組成を示す。

表 2

	成 分 (X)					成 分 の 結 合 形 態
	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	T.Fe	
普通鋼 スラグ	40-50	10-15	2-5	2-9	15-20	2CaO・SiO ₂ , 2CaO・Fe ₂ O ₃ , MgO
ステンレス 鋼スラグ	48-54	32-33	0.02	10-11	0.7-0.9	2CaO・SiO ₂ , MgO

酸化物を添加することからなる製鋼スラグの改質方法である。

（発明が解決しようとする課題）

上述した従来技術のうち、特開昭55-128518号公報に開示の方法は、0.4～5%もの多量のB₂O₃添加を必要とするB₂O₃歩留りの悪い技術であり、我国のようにほう素鉱石がほとんど取れないため、外国からの輸入にたよらざるを得ず、高価なことを考えると、実際的には到底言えない。また、スラグ中へのほう素酸化物の添加方法も、スラグ鍋に前置きする方法であることから、スラグ中にB₂O₃を均一に分散させることができず、そのためスラグの冷却速度を22℃/min以上にしたり、B₂O₃を多量に添加せざるを得なかったものと考えられ、添加方法の点でも改善の余地があった。

他方、特開昭61-111947号公報に開示の方法では、スラグに均一にB₂O₃を分散するために、結晶水を4～12%に調整したほう酸塩物の使用を不可欠とするが、かような結晶水のコントロールを行なうためには、添加物をあらかじめ500～600℃の

温度に加熱し、残りの結晶水が4～12%になるように脱水操作を行なう必要があり、手間やコストがかかるところに問題を残していた。

この発明は、上記の問題を有利に解決するもので、ほう素酸化物を無駄に使用することなく、必要最小限の使用量で、しかも簡便かつ低コストでスラグを効果的に改質することができる新規な方法を提案することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

すなわちこの発明は、鉄浴式精錬炉における鉄鉱石やクロム鉱石の熔融還元に伴って発生するダイカルシウムシリケートを主体とする熔融スラグに、該スラグの冷却時における粉化を防止する含ほう素酸化物を添加してスラグの改質を行うに当たり、熔融還元精錬中に、ほう素酸化物がほう素に還元されない浴温度で、炉内に含ほう素酸化物を投入することからなる熔融還元スラグの改質方法である。

この発明において、含ほう素酸化物を炉内に投入する場合、浴温度は1620℃以下であることが好

ましく、また含ほう素酸化物の投入量は、スラグ中の B_2O_3 濃度が0.10～0.40%となる程度の量であることが有利である。

さらにこの発明で用いる含ほう素酸化物としては、ほう砂、カーン石、灰礫石および曹灰礫等がとりわけ有利に適合する。

(作 用)

以下、この発明を具体的に説明する。

スラグ中に均一に B_2O_3 を分散するには、のろ鍋にほう素酸化物(たとえばコレマナイト)を前置きするよりも、精錬炉炉内に投入する方がより効果的であると考え、第1図に示すように、のろ鍋1中に前置きする方法(A法)と、倒炉または炉上ホッパーより炉2内に投入し攪拌する方法(B法)とで添加効果の比較実験を行なった。炉内への投入時期は、クロム鉱石の熔融還元吹錬末期、出鋼の3～4分程前とした。なお熔融還元は上底吹きK-BOPにて行なった。

その他の条件は次表3のとおりである。

表 3

	A 法	B 法
投入方法	のろ鍋中の前置き	転炉内投入
スラグ組成	$CaO / SiO_2 = 2.5$	
添加率	対スラグ 0.2～0.35%	

コレマナイト添加実験は、計7チャージ行なった。改質されたスラグは、コレマナイトを添加してから1～1.5時間後にスラグ冷却ヤードに流滓し、空冷固化したものを流滓、ガラ(のろ鍋付着スラグ)に分けて搬出し、保存した。

得られた実験結果を表4にまとめて示す。

表 4

	添加方法		添加量		スラグ中B ₂ O ₃			B ₂ O ₃ 歩留り (%)			備考	評価
	形態	投入箇所	XB ₂ O ₃	Xコレマナイト	炉内	流津	ガラ	炉内	流津	ガラ		
1	粉	A	0.27	0.58	—	0.064	0.370	—	23.67	136.9	—	×
2	粉	A	0.34	0.74	—	0.170	0.450	—	49.2	130.2	—	△
3	粉	B	0.36	0.78	0.270	0.260	0.250	74.8	72.1	69.3	コレマナイト投入後6分で出場	△
4	粉	B	0.35	0.76	0.580	0.230	0.290	164.3	65.2	82.2	〃	○
5	フリット	B	0.22	0.55	0.096	0.110	0.110	44.0	50.4	50.4	コレマナイト投入後3分で出場	△
6	フリット	B	0.35	0.88	0.210	0.210	0.140	60.3	60.3	40.2	〃	○
7	フリット	B	0.33	0.84	0.160	0.160	0.220	47.8	47.8	65.8	〃	○

粉 : 結晶水 7 % にコントロール

ブリケット : 生コレマナイトを不焼成でブリケット化

改質度評価

- : 80%程度固化
- △ : 40~60%程度固化
- × : 30%程度固化

$$\text{スラグ中B}_2\text{O}_3(\%) = \frac{\text{コレマナイト添加量} \times \frac{(\text{XB}_2\text{O}_3) \text{ コレマナイト}}{100}}{\text{計算スラグ量}} \times 100$$

$$\text{B}_2\text{O}_3\text{歩留り}(\%) = \frac{\frac{(\text{XB}_2\text{O}_3) \text{ スラグ}}{100} \times \text{計算スラグ量}}{\text{コレマナイト添加量} \times \frac{(\text{XB}_2\text{O}_3) \text{ コレマナイト}}{100}} \times 100$$

またB₂O₃の歩留りは、第2図に示すように、改質が十分なものでは50~75%であり、添加方法による明確な差は認められなかった。

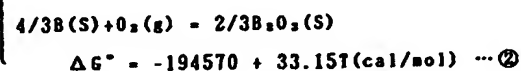
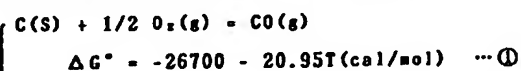
さらに、各々の添加方法におけるB₂O₃のスラグ中への均一な拡散について調査した結果を第3図に示す。なお均一性はガラ、流津各々のB₂O₃濃度の比で評価した。

同図より明らかなように、炉内投入した場合、濃度比はほぼ 1.0で均一であるのに対し、のろ鍋に前置きした場合は濃度比のばらつきが大きかった。

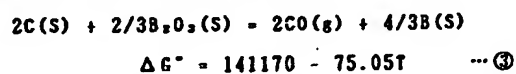
以上の実験から、スラグ中にB₂O₃を均一に拡散するには炉内投入の方が効果的であることが明らかになった。しかもこの炉内投入法では、ほう素酸化物の結晶水を調節する必要があるという利点がある。

次に、ほう素酸化物を炉内に添加するに際しては、ほう素酸化物がスラグ中のカーボンまたは溶鉄中のカーボンにより還元されてほう素になり、溶鉄を汚染することが懸念されるため、B₂O₃がC

により還元される条件を熱力学的に検討した。



①×2-②より次式が得られる。



ΔG° = 0 となるのは1881K (-1608℃) である。

吹錬中のスラグの温度は溶鉄温度とほぼ等しいことから、溶鉄温度が1608℃以下で吹錬することが必要であると考えられる。

そこで溶鉄温度と、鋼中B濃度との関係について調査した。なおスラグ中の%B₂O₃は十分に改良が行なえるように、0.15~0.40%となるようほう素酸化物が添加した。また溶鉄中のBは0.0001~0.0003%である。

その結果を第4図に示す。

同図より明らかなように、1610℃まではほとんど

と還元されないが、1620℃を超える温度で吹錬を行なうとスラグ中の B_2O_3 が還元され、鋼中に溶解するため、鋼中のB濃度が急激に上昇するのがわかる。このことから、吹錬温度は1620℃以下で行なうことが好適であることが判明した。

なおステンレス鋼スクラップを多量に使用する場合は、スクラップ中に含まれるBによってBが高くなる場合があるので、できるだけ添加ほう素酸化物が還元されない浴温度で行なう方が好ましい。

またスラグを改質するのに必要なほう素酸化物の添加量は、前掲第2図から明らかなように、スラグ中の B_2O_3 濃度を0.10%以上とすることがとりわけ有利であることがわかった。

一方、ほう素はスラグの滓化も促進することから、添加量が多すぎると耐火物に悪影響を与えることが懸念されたので、耐火物の損耗速度とスラグ中ほう素酸化物濃度との関係についても調査した。

すなわちスラグ中の $\%B_2O_3$ に応じた耐火物損耗

速度 (mm/cb)を調べ、 B_2O_3 を入れないときの損耗速度を1.0として、各 $\%B_2O_3$ における損耗速度を指数で評価した。

得られた結果を第5図に示す。

同図より明らかなように、スラグ中の $\%B_2O_3$ が0.4%を超えると損耗が著しく進行することがわかった。

(実施例)

上底吹き転炉K-BOPにて、クロム鉱石の溶融還元吹錬を行ない、吹錬末期に含ほう素酸化物(コレマナイト)を添加し、スラグ改質を行なった。

以下に実施例を具体的に記す。吹錬温度は1560～1580℃で行なった。またこの実験において用いた各種素材の成分組成は次表5～9のとおりである。

表 5 Crペレット組成 (X)

T.Cr	solCr	T.Fe	solFe	還元率	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S
32.25	19.18	21.51	18.8	67.64	4.48	17.39	0.40	10.7	0.017	0.108

表 6 コークス組成 (X)

Ash	VM	FC	S	C	H	N	O	
12.0	0.9	87.1	0.53	86.6	0.37	0.77	—	
				T.Fe	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO
				5.25	52.6	0.770	30.0	1.17

表 7 焼石灰組成 (X)

SiO ₂	CaO	P	Al ₂ O ₃	MgO	S
0.14	94.0	0.011	0.16	1.44	0.015

表8 軽焼ドロマイト組成 (X)

SiO ₂	MgO	S	CaO	P
0.25	32.02	0.038	61.32	0.067

表9 コレマナイト組成 (X)

B ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	lg-loss
39.7	21.2	10.9	21.4

熔融還元の吹錬末期、吹錬終了3～4分前に炉上バンカーより表9に示した組成のコレマナイトを炉上ホッパーに払い出し、炉内に投入した。添加量については、炉内への装入物の量から次式④によって生成スラグ量を計算し、生成スラグ量の0.35%相当のコレマナイトを⑤式にしたがって添加した。

$$\text{生成スラグ量 (ton)} = \text{Crペレット} \times 0.33 + \text{コークス} \times 0.12 + \text{焼石灰} + \text{軽ドラ} \cdots \text{④}$$

$$\text{添加するコレマナイト量 (kg)} = \text{生成スラグ (ton)} \times \frac{0.35}{100} \times 1000 \cdots \text{⑤}$$

出鋼中にスラグのサンプリングを行ない、 B_2O_3 の歩留りおよびスラグ組成を調査した。

表10に実験結果の一部を示す。

また、これらの実験結果をもとに、 B_2O_3 添加量とスラグ中(% B_2O_3) とを調べた結果を第6図に示したが、 B_2O_3 歩留りは75%程度が得られている。

表 10

No.	炉内投入物				計算 スラグ量 (t)	コレマイト 添加量 (kg)	B_2O_3 添加量 (t)	スラグ実績						CaO / SiO ₂	MgO / Al ₂ O ₃	B_2O_3 (t)	B_2O_3 歩留り (%)	溶鉄量 (t)	
	Crペレット (t)	コークス (t)	焼石灰 (t)	軽ドラ (t)				T.Fe	T.Cr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO					装入	出鋼
1	22.61	24.19	3.73	2.55	16.64	113	0.27	3.0	0.8	13.2	25.62	29.2	17.36	2.21	0.68	0.200	75	70.9	77.9
2	23.95	25.45	3.98	2.73	17.67	155	0.35	0.9	0.7	13.7	25.56	31.6	17.31	2.31	0.68	0.264	76	74.8	83.6
3	30.71	28.03	4.87	3.18	21.55	200	0.37	1.0	2.5	11.9	24.5	29.1	16.35	2.45	0.67	0.290	78	74.5	85.3
4	35.75	33.09	5.55	3.48	24.80	206	0.33	0.7	2.7	12.9	25.74	29.6	17.5	2.29	0.68	0.251	77	74.7	89.1
5	30.67	34.13	5.84	3.51	23.57	184	0.31	1.6	1.7	12.0	22.8	27.6	15.4	2.30	0.68	0.235	75	75.8	89.8

スラグ中に B_2O_3 を添加した場合、溶鋼へのBの溶け込みが懸念されたので、熔融還元炉で B_2O_3 を添加した実験チャージと添加しない通常チャージについて、スラブへのBの混入を調査した。結果の1例を表11に示す。

表 11 SUS304スラブコーナーサンプル
(規格B \leq 0.0020%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	B
B_2O_3 添加有	0.056	0.57	1.05	0.033	0.008	8.45	18.17	0.0003
B_2O_3 添加せず	0.070	0.40	1.34	0.029	0.010	8.40	18.45	0.0003

コーナーサンプル分析により B_2O_3 を添加したチャージでもB濃度は0.0001~0.0004%程度であり、Bはスラブへ混入していないことが明らかとなった。

また、改質したスラグについて、道路用材としての適用調査を表12に示す試験概要に基づき実施した。

得られた結果を表13に示す。なお粒度は道路用材としての使用が多い40 μ m以下とした。

表 12 試 験 概 要

試 験 項 目	概 要	目 的
すりへり減量 (JIS A 1121)	骨材のすりへり抵抗性を測定	骨材の硬さの評価
単位容積質量 (JIS A 1104)	骨材の真比重を測定	骨材の粒形の評価
比重-吸水率 (JIS A 1110)	骨材の比重及び飽和状態から表乾状態になるまでの吸水量を測定	骨材の重さ及び表面形状の評価
80℃水浸膨張 (鉄鋼連型法)	80℃の温水中で促進養生した場合の膨張率を測定	骨材の膨張安定性の評価
水 浸 崩 壊	水中で長期養生した場合の崩壊率を測定	長期安定性の評価
溶 出 試 験 (環境庁告示13号)	有害物質の溶出量を測定	安定性の評価

表 13 試 験 結 果

	すりへり減量 (%)	単位容積質量 (kg/l)	飽和比重	吸水率 (%)	80℃水浸膨張 (%)	水 浸 崩 壊
規格	< 35	> 1.5 **	> 2.45	< 3.0	< 1.5	—
試験結果	11~20	1.6~2.2	2.45~ 3.34	1.0 ~ 3.7	0.1 ~ 0.5	20℃水中6ヶ月 亀裂崩壊なし

*1 JIS A 5001 道路用砕石

*2 JIS A 5015 道路用スラグ

*3 JIS 化されていないが(JISは20℃水浸膨張)
鉄鋼連型では認められている

表13の試験結果により次のことがわかった。

- ①すりへり減量…固化させることにより岩石並みのスラグが得られる。その硬さを道路用材の骨材試験におけるすりへり試験で測定した結果、11~20%を得た。これは高炉スラグや石灰石（約30%）よりやや硬く花崗岩や玄武岩（約20%）と同等の値である。
- ②単位容積質量…高炉スラグ1.6~1.8、普通鋼転炉スラグ1.9~2.2、ステンレススラグ 1.0（粉）より、高炉、普通鋼転炉スラグ並である。
- ③絶 乾 比 重…高炉スラグ2.4 ~2.6 に比べて重いが規格上は問題なし
- ④吸 水 率…高炉スラグ2.0 ~4.0 とほぼ同じである。
- ⑤80℃水浸膨張…高炉スラグ0.01、普通鋼転炉スラグ3.0 ~10.0より、高炉スラグよりは悪いが普通鋼転炉スラ

グよりはるかに良い。

また、4箇所ずつサンプリングしたスラグについて、環境庁告示第13号に従った溶出試験を実施した結果を表14に示すが、何ら問題はなかった。

表 14 溶 出 試 験 結 果

	Cd	CN	Pb	Cr ⁶⁺	As	総 Hg
基準**	<0.01	不検出	<0.1	<0.05	<0.05	<0.0005
結果	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出

*4 人の健康の保護に関する環境基準

（発明の効果）

かくしてこの発明によれば、含ほう素酸化物をスラグ中に均一に拡散させることができるので、より少ない量の安定剤（ほう素酸化物）で、効果的な粉化阻止が果され、高価な安定剤少量でスラグの改質が達成される。

また、従来は安定剤の結晶水をコントロールするなど安定剤にも事前処理が必要であったのに対し、この発明による添加方法では、結晶水のコントロールなどは不要なので、安価なコレマナイト

生鉱石の直接使用が可能になった。

さらにこの発明ではスラグ中に均一に B_2O_3 が分散されているため、スラグの冷却方法は自然放冷でも十分改質することができる。

従ってこの発明により、従来粉化のため用途がなく、廃棄され、環境上も問題となっていたスラグの、土木材料等への有効利用が可能となり、多大なメリットが得られるようになった。

4. 図面の簡単な説明

第1図a、bはそれぞれ、スラグ改質材の供給要領を示した図、

第2図は、 B_2O_3 添加量とスラグ中 $\%B_2O_3$ との関係を示したグラフ、

第3図は、 B_2O_3 歩留りと（ガラ／渣滓）濃度比との関係を示したグラフ、

第4図は、溶鉄温度と溶鉄中のB濃度との関係を示したグラフ、

第5図は、スラグ中 $\%B_2O_3$ と耐火物損耗速度指数との関係を示したグラフ、

第6図は、 B_2O_3 添加量とスラグ中 $\%B_2O_3$ との関

係を示したグラフである。

特 許 出 願 人 川 崎 製 鉄 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 杉 村 曉 秀

同 弁 理 士 杉 村 興 作

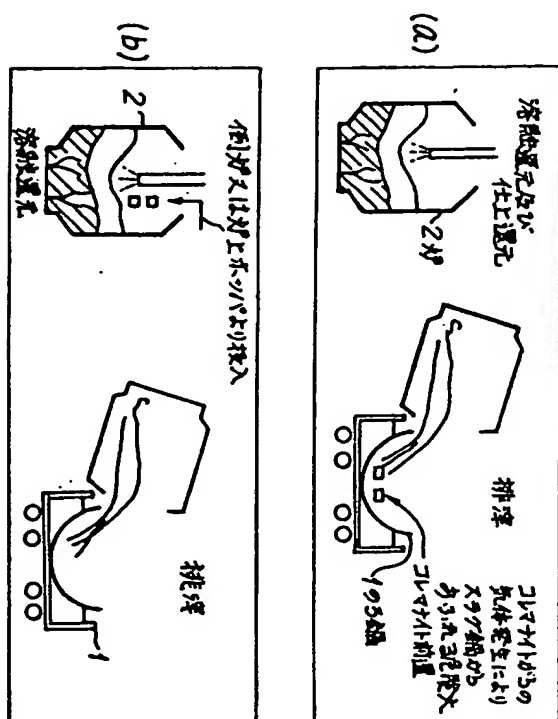
同 弁 理 士 佐 藤 安 徳

同 弁 理 士 富 田 典

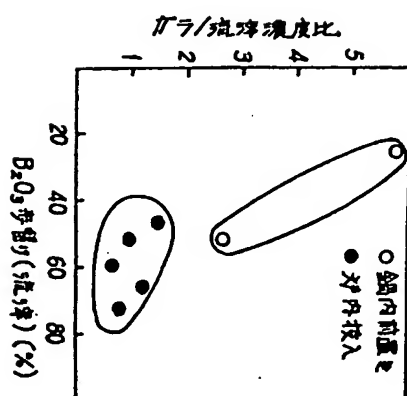
同 弁 理 士 梅 本 政 夫

同 弁 理 士 仁 平 孝

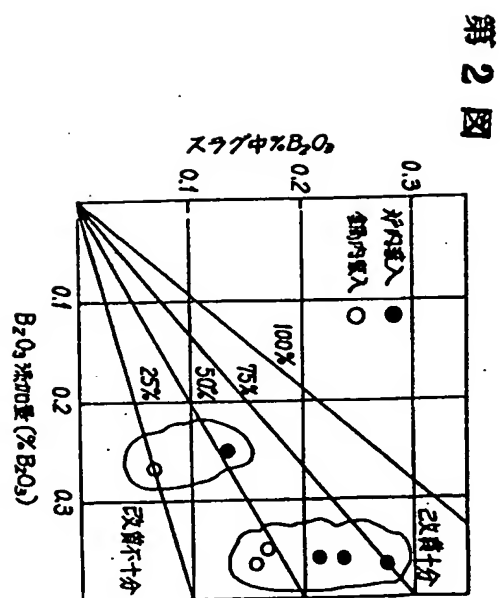
第一回



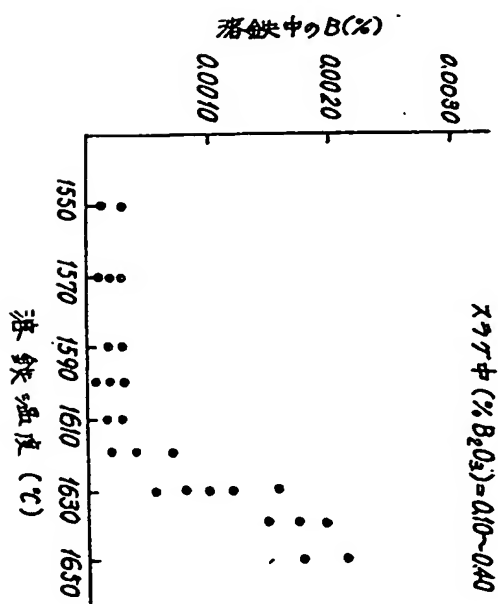
三三三



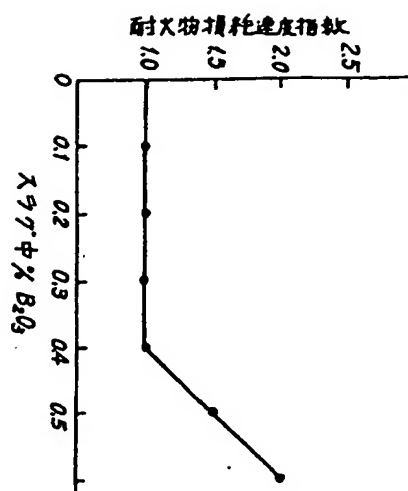
第4図



第2回



第5図



第6図

